

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

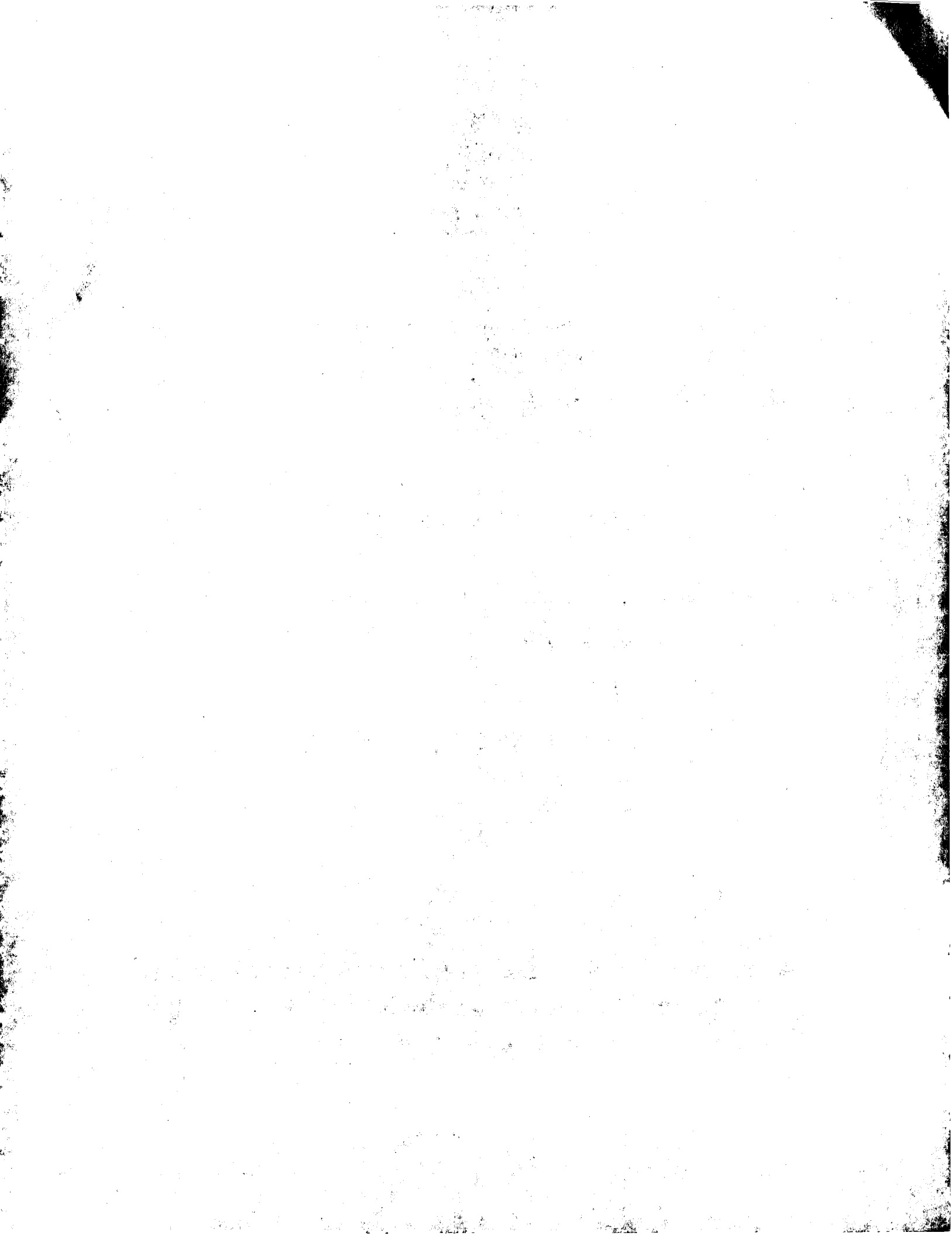
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-012688

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl. C08G 63/06
C08L 67/04

(21)Application number : 07-160607

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1995

(72)Inventor : YUUCHI MINAKO
ITO TAKESHI
AOYAMA TOMOHIRO
UNO KEIICHI

(54) POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polylactic acid resin composition excellent in hydrolysis resistance and stability under natural environment.

CONSTITUTION: This polylactic acid resin composition has characters such that, when it is immersed in a phosphoric acid buffer with a pH of 7.0 in a temperature range from T_g or over to 90°C or below, the following expressions (I) and (II) are satisfied: $(3.28 - \ln k) \times (3T_g + 168) \geq 4,500$... (I) and $kt = \log [A/(A-b)]$... (II), wherein A: the number of moles of the ester bond in 1mol of the initial polymer; (b): the number of moles of water reacted with 1mol of the polymer; (t): the immersed time (hr); T_g : the glass transition time of the polymer ($^\circ\text{C}$); and (k): the hydrolysis reaction rate constant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3319553

[Date of registration] 21.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12688

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/06	N L P		C 0 8 G 63/06	N L P
C 0 8 L 67/04	L N Z		C 0 8 L 67/04	L N Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-160607

(22) 出願日 平成7年(1995)6月27日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 有地 美奈子

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 伊藤 武

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 青山 知裕

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、耐加水分解性および自然環境下での安定性に優れたポリ乳酸系樹脂を提供する。

【構成】 T_g以上でかつ90℃以下の温度範囲において*

$$(3.28 - \ln k) \times (3T_g + 168) \geq 4500 \quad (I)$$

$$k t = \log [A / (A - b)] \quad (II)$$

A : 初期のポリマー 1 mol 中のエステル結合の mol 数

b : ポリマー 1 mol と反応した水の mol 数

t : 浸漬時間 [h r]

T_g : ポリマーのガラス転移温度 [°C]

k : 加水分解反応速度定数 [h r⁻¹]

* ｐH7.0のリン酸緩衝液中に浸漬したときに以下の式

(I) および式 (II) をともに満足することを特徴とするポリ乳酸系樹脂組成物。

【効果】 本発明におけるポリ乳酸系樹脂は良好な耐加水分解性を有しており、水中あるいは湿度下での安定性が著しく改良されている。よって広範な用途が期待でき、産業界または環境問題の解決に寄与するところが非常に大きい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Tg以上でかつ90℃以下の温度範囲においてpH7.0のリン酸緩衝液中に浸漬したときに以下*

$$(3.28 - \ln k) \times (3Tg + 168) \geq 4500 \quad (I)$$

$$k t = \log \{ A / (A - b) \} \quad (II)$$

A: 初期のポリマー1mol中のエステル結合のmol数

b: ポリマー1molと反応した水のmol数

t: 浸漬時間 [hr]

T_g: ポリマーのガラス転移温度 [°C]

k: 加水分解反応速度定数 [hr⁻¹]

【請求項2】 ポリマーの数平均分子量が10000以上であることを特徴とする請求項1記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐加水分解性および自然環境下での安定性に優れたポリ乳酸及び/またはその重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリ乳酸、ポリグリコール酸に代表されるα-オキシ酸ポリエステルは、良好な生分解性および生体適合性を有しており、生体内吸収医用材料に利用されている。また近年、プラスチック廃棄物が問題となり、酵素や微生物による分解が期待される生分解性プラスチックとしても注目され、研究開発が進められている。ポリ乳酸系樹脂は、熱的性質、力学的性質、また、生分解性等の諸特性に優れ、さらには、分解後の残渣がほとんど無いといった完全分解性であることや、分解物の安全性が確立されているといった特筆すべき性能を有し、その利用が非常に期待されている。

【0003】 以上のような特性により、ポリ乳酸系樹脂は手術用縫合糸、注射薬用マイクロカプセル等、生分解性医用材料の分野で研究開発が行なわれているが、これらの用途において、ポリマーは生体内でできるだけ速やかに分解吸収されることが望まれている。よって、これまでポリ乳酸系樹脂の分解速度を向上するための様々な研究が行なわれて来た。しかしながら、このようなポリマーは水中あるいは湿度下での安定性が充分ではなく、ポリ乳酸系樹脂を生分解性プラスチックとして利用する上で著しく不利であり、汎用用途への展開が阻害されて※40

$$(3.28 - \ln k) \times (3Tg + 168) \geq 4500 \quad (I)$$

$$k t = \log \{ A / (A - b) \} \quad (II)$$

A: 初期のポリマー1mol中のエステル結合のmol数

b: ポリマー1molと反応した水のmol数

t: 浸漬時間 [hr]

T_g: ポリマーのガラス転移温度 [°C]

k: 加水分解反応速度定数 [hr⁻¹]

【0008】 ポリ乳酸系樹脂の耐加水分解性を向上させる方法のひとつにポリマー中の未反応モノマーや副反応により生成する不純物、鎖状、環状のオリゴマー等の低

*の式(I)および式(II)を満足することを特徴とするポリ乳酸系樹脂組成物。

※いるのが現状である。

【0004】 低分子量化合物に注目して、重合体の保存安定性や加工性劣化を向上させようとする試みは、例えば特開平3-14829号公報に開示されている。しかし、この方法は、揮発性を有する低分子量化合物を重合体から除くことが目的であり、揮発性の無いオリゴマー等の低分子量化合物については触れていない。また、ポリ乳酸系樹脂の加水分解性とポリマー末端カルボキシル基数には相関があり、ポリ乳酸系樹脂は一般に多くの末端カルボキシル基を有しているため加水分解をおこしやすい。一方、ヒドロキシル化合物を重合開始剤として用いてポリマーを重合し、分子鎖末端のカルボキシル基を封鎖する方法は公知であるが、これは、ポリマーの分子量を調節することが目的であり、上記問題を解決するものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記の如く耐加水分解性の向上が切望されているにもかかわらず、良好な加水分解性を有するポリ乳酸系樹脂は未だ得られていない。かかる理由により、本発明は、水中あるいは湿度雰囲気下で安定に存在しうる良好な耐加水分解性を有するポリ乳酸系樹脂を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者等は、良好な耐加水分解性を有するポリ乳酸系樹脂を得るべく鋭意研究を重ねた結果、ポリマーの加水分解反応速度定数とガラス転移温度で示されるある一定の関係式が満足されるときにはじめて耐加水分解性が向上することを見だし、遂に本発明を完成するに至った。即ち本発明は、Tg以上でかつ90℃以下の温度範囲においてpH7.0のリン酸緩衝液中に浸漬したときに以下の式(I)および式(II)をともに満足することを特徴とするポリ乳酸系樹脂組成物である。

【0007】

分子量化合物量を低減する方法が挙げられる。通常ポリ乳酸系樹脂は、環状ジエステルであるラクチド及び対応するラクトン類の開環重合、いわゆるラクチド法により製造される。この場合、開環重合反応と熱閉環(解重合)反応は平衡関係にあり、ポリマー中にラクチドやラクトン類または乳酸あるいはオリゴマーといった低分子量化合物が残存してしまう。これらの低分子量化合物は親水性が非常に強く、且つそれ自体あるいはその加水分

解物が強い酸性を示し、ポリマーの加水分解を著しく促進させてしまう。

【0009】ラクチド法以外の例えば乳酸の直接脱水縮合法やホルマリンと炭酸ガスの重縮合法では十分な高分子量体を得るのは困難であるが、これらの方法から得られたポリマーについても全く同様に低分子量化合物が加水分解を引き起こす主要原因のひとつである。よって、ポリマー中の低分子量化合物を減少させることが必要である。

【0010】ポリマー中の低分子量化合物を減少させる方法は、一般に用いられる以下の方法を用いることができる。例えば、ポリマーを溶媒に溶かし、ポリマーに対して貧溶媒中に投入してポリマーを析出させる再沈殿法や低分子量化合物や残留モノマーのみが溶解する溶媒で抽出する方法等である。また、ポリマーの重合後期もしくは重合終了後、ポリマーの熔融状態で減圧する方法により効率よく低分子量化合物を除去することができる。例えば、ポリ乳酸の場合ではポリマーの融点から融点+50℃もしくはガラス転移点からガラス転移点+200℃の範囲で減圧処理を行えばよい。さらにポリマーの固相熱処理によっても低分子量化合物の低減は可能である。例えば、ポリ乳酸の場合では、120℃以上150℃以下の温度で絶乾状態で熱処理を行えばよい。この場合、不活性ガス等の気流下、減圧下、加圧下の何れでも問題はない。ポリマーの溶解減圧処理と固相熱処理の両方を用いると、さらに効果的に低分子量化合物を除去することができる。低分子量化合物を低減させる方法として以上のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】ポリ乳酸のような α -オキシ酸エステルのポリエステルの耐加水分解性は、その分子鎖の末端カルボキシル基数と相関があり、ポリマー中のカルボキシル基数が増大するにしたがって耐加水分解性は低下する傾向にある。よって、ポリ乳酸系樹脂の耐加水分解性を向上させる方法としてポリマー分子鎖末端カルボキシル基を封鎖する方法が挙げられる。

【0012】ポリマー分子鎖末端カルボキシル基を封鎖する方法としては、ポリ乳酸系樹脂をラクチド法で製造する場合、ラクチドおよび他のラクトン類と脂肪酸アルコールを共存させて開環重合反応を行なえばよい。

【0013】用いる脂肪酸アルコールはモノ、ジ、または多価アルコールのいずれでもよく、また飽和、もしくは不飽和であってもかまわない。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、テトラメチレングリコール等の、ジアルコール、グリセロール、ソルビトール、

キシリトール、リビトール、エリスリトール等の多価アルコールおよび乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができるがこれらに限定されるものではない。特に好ましくはデカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の長鎖の脂肪酸アルコールを用いる。これらのアルコールは1種または複数併用することも可能である。用いるアルコールの沸点が重合温度より低い場合には加圧下で反応を行う必要がある。

10 【0014】アルコールの量は、目的により異なるが、多すぎると分子量が上がりやすく低分子量化合物が多量になるので好ましくない。全モノマー量に対して0.01~1モル%の割合で用いられる。

【0015】また、脂肪酸アルコールの代わりに分子鎖末端にヒドロキシル基を持った脂肪酸ポリエステルを用いることができる。ここでいう脂肪酸ポリエステルとは、例えば、ポリ(β -ブチロラクトン)、ポリ(γ -ブチロラクトン)、ポリ(ϵ -カプロラクトン)、ポリプロピオラクトン、ポリ(δ -バレロラクトン)、ポリ(4-バレロラクトン)、ポリ(β -メチル δ -バレロラクトン)、ポリグリコール酸、および脂肪酸カルボン酸と脂肪酸アルコールを重縮合して得られたタイプのポリエステル等を挙げることができる。

【0016】これらをラクチドに添加する場合、そのままの状態(液体、固体)でもよく、適当な溶媒に溶解しておいても構わない。ただし溶媒を用いた場合は、反応前もしくは反応中に溶媒を容易に除去できるのが望ましい。

30 【0017】さらに、ポリ乳酸系樹脂の耐加水分解性を向上させるために、可塑剤を添加することができる。使用する可塑剤は、例えば、ジ-n-オクチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジベンジルフタレート等のフタル酸誘導体、ジイソオクチルフタレート等のイソフタル酸誘導体、ジ-n-ブチルアジペート、ジオクチルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジオクチルセバケート等のセバシン酸誘導体、ジ-n-ブチルマレエート等のマレイン酸誘導体、トリ-n-ブチルシトレート等のクエン酸誘導体、ブチルオレエート等のオレイン酸誘導体、モノブチルイタコネート等のイタコン酸誘導体、グリセリンモノリシエート等のリシノール酸誘導体、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤等が挙げられる。これらの可塑剤は単独でもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。上記可塑剤を乳酸系樹脂に添加することによりポリマーの疎水性が高くなり耐加水分解性が向上すると同時に、乳酸系樹脂は効果的に可塑化され、得られる樹脂組成は柔軟性を帯び、溶解押出しや延伸等の成形性が良好になる。

50 【0018】本発明における耐加水分解性の優れたポリ

乳酸系樹脂は、以上に述べた低分子量化合物量を低減する方法とその他の方法を複数で用いることにより実現されるものである。これらの方法を各々単独で用いた場合大きな効果を得ることはできない。

【0019】またポリ乳酸系樹脂の重合には一般に触媒が用いられるが、これらには公知の触媒が用いられる。ラクチド法で製造される場合には、具体的には錫、アンチモン、亜鉛、チタン、鉄、アルミニウム化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。この中では特に錫系触媒、アルミニウム系触媒が好ましく、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトナートが特に好適である。

【0020】本発明において分子鎖末端のヒドロキシル基を脂肪酸カルボン酸により封鎖してもよい。使用する炭素数2〜51の脂肪酸カルボン酸はモノ、ジ、多価カルボン酸のいずれでもよく、また飽和、もしくは不飽和であってもかまわない。具体的には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リノール酸、オレイン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、フマル酸等が使用できる。また、これらの酸無水物を加えても一向に構わない。これらのカルボン酸は1種、または複数を用いてもよい。ただし、重合温度より沸点の低い酸を用いる場合には、加圧下で反応を行う必要がある。特にステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、リノール酸、オレイン酸は着香料、乳化剤、ビタミン強化剤、またフマル酸、コハク酸、アジピン酸は調味料、酸味量もしくはそれらの原料として食品添加物にも挙げられており、安全性が確認されているので好ましいカルボン酸である。さらに好ましくは、製パン用助剤として用いられるステアリル乳酸カルシウムの原料であるステアリン酸が挙げられる。このようにしてヒドロキシル基末端を封鎖することにより、ポリマーの親水性が低下し、更に耐加水分解性が向上すると同時に、ポリマーの溶融安定性が向上する。

【0021】本発明において用いられるラクチドは、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、メソラクチドのいずれでもよい。これらは通常の精製操作、すなわち再結晶、精留、昇華などによって、十分に精製された物を用いるのが望ましい。反応は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気、あるいは減圧、もしくは加圧下で行ってもよく、その際、逐次、触媒、カルボン酸、アルコールを添加してもかまわない。

【0022】なお、本発明において、機械特性、分解性等を種々変化させるために、ポリ乳酸系樹脂に第二成分を混合してもよく、なかでも生分解性を有する成分が好ましい。混合成分としては例えば炭素数1以上20以下のアルキレン基からなるオキシ酸エステルポリマー等の

脂肪酸ポリエステルが挙げられる。具体的には、ポリ(β-ブチロラクトン)、ポリ(γ-ブチロラクトン)、ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリ(プロピオラクトン)、ポリ(δ-バレロラクトン)、ポリ(4-バレロラクトン)、ポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)、等のポリラクトン類やポリグリコール酸、および脂肪酸カルボン酸と脂肪酸アルコールを重縮合して得られたタイプのポリエステル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0023】このようにして得られたポリ乳酸系樹脂は用途に応じた任意の分子量を有しているが、耐加水分解性が特に要求される用途においては、数平均分子量が10000以上が好ましく、20000以上の場合さらに好ましく、最も好ましくは50000以上である。必要に応じて、顔料、酸化防止剤、劣化防止剤、可塑剤、艶消剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの添化剤を加えても一向に差し支えない。

【0024】本発明におけるポリ乳酸は、熔融、溶液状態から、繊維、フィルム、種々の成形品に成形加工することが可能であり、従来のものと比較して良好な耐加水分解性を有するために広い範囲にわたり利用できる。具体的な用途として繊維では釣り糸、漁網、農業・園芸用不織布、布織布等、フィルムでは包装用フィルム、農業用マルチフィルム、ショッピングバッグ、テープ類、肥料袋、分離膜等、成形品では飲料や化粧品類のボトル、ディスプレイカップ、トレイ、ナイフ、フォーク、スプーン等の容食器類、農業用植木鉢、育苗床、掘り出し不要のパイプ、仮止め材等の建材が考えられる。さらに医療用途として、縫合糸、人工骨、人工皮膚、マイクロカプセルなどのDDS分野への応用等が考えられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例における特性値は以下の方法によって測定した。

【0026】(1) 還元粘度(IV)

ポリマー又はシート状試験片0.125gをクロロホルムに溶解し、25±0.1℃で測定して還元粘度を算出した。

【0027】(2) 酸価(eq/ton)

ポリマー0.8gをクロロホルム10ml、メタノール10mlの混合溶液に溶解し、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を用い、0.1N-NaOCH₃メタノール溶液で滴定した。

【0028】(3) 低分子量化合物量(W_{low})

ポリマー試料2.0g(W₁)をクロロホルム10mlに溶解した後、メタノール100ml中に投入した。析出したポリマー沈澱を濾別後、50℃で2時間減圧乾燥し、得られたポリマー量(W₂)から下記式(III)に

より算出した。

$$W_{low} = [(W_1 - W_2) / w_1] \times 100 \quad (\text{III})$$

なお本方法により排除される低分子量化合物は、GPC法で確認したところ、数平均分子量1000以下のものであった。

【0029】(4)加水分解性評価

35mm×17.5mm、厚み0.5mmのシートをpH7.0のリン酸緩衝液中に24時間浸漬し、下記式*

$$X = (3.28 - \ln k) \times (3T_g + 168) \quad (\text{IV})$$

$$kt = \log [A / (A - b)]$$

A:初期のポリマー1mol中のエステル結合のmol数

b:ポリマー1molと反応した水のmol数

t:浸漬時間[h r]

* (IV)のXを求めた。また、浸漬前と12時間後の重量および還元粘度を測定した。得られた結果より、下記式(V)(VI)によって重量保持率(WR)および粘度保持率(BR)を算出した。

【0030】

10×T_g:ポリマーのガラス転移温度[°C]

k:加水分解反応速度定数[h r⁻¹]

【0031】

※

$$WR (\%) = (\text{浸漬後の試験片重量} / \text{浸漬前の試験片重量}) \times 100 \quad (\text{V})$$

$$BR (\%) = (\text{浸漬後の試験片粘度} / \text{浸漬前の試験片粘度}) \times 100 \quad (\text{VI})$$

【0032】実施例1

L-ラクチド10.0g(6.94×10⁻²モル)、ステアリルアルコール27.1mg(1.00×10⁻⁴モル)、アルミニウムアセチルアセトネート9mg(28×10⁻⁶モル)のトルエン溶液、セバシン酸ジオクチル300mgを攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に装入し、2時間真空乾燥、窒素置換を行った後、窒素雰囲気下に190°Cに加熱し、開環重合反応を2時間行った。反応系内の温度を保持した状態で真空ポンプにより脱気して5mmHgまで減圧し、1時間継続した後に反応器内を窒素置換しポリマーを取り出した。得られたポリマーのW_{low}は0であった。90°Cで加水分解性評価を行ったところA=730、b=0.61、T_g=65°C、k=1.06×10⁻⁵、X=5350であり、WR=100%、BR=62%と良好な耐加水分解性を示した。

【0033】実施例2

L-ラクチド10.0g(6.94×10⁻²モル)、ステアリルアルコール54.2mg(2.00×10⁻⁴モル)、アルミニウムアセチルアセトネート9mg(28×10⁻⁶モル)のトルエン溶液を攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に装入し、2時間真空乾燥、窒素置換を行った後、窒素雰囲気下に190°Cに加熱し、開環重合反応を2時間行った。反応系内の温度を保持した状態で真空ポンプにより脱気して5mmHgまで減圧し、1時間継続した後に反応器内を窒素置換しポリマーを取り出した。得られたポリマーのW_{low}は0.2であった。以下、実施例1と同様に90°Cで加水分解性評価を行った際のA、b、T_g、k、X各値は表1に示した。加水分解性試験の結果、X=5370であり、WR=100、BR=80と良好な耐加水分解性を示した。

【0034】実施例3

L-ラクチドの代わりにDL-ラクチド10gを用いた他は実施例2と同様の方法で重合、熔融減圧処理を行った。得られたポリマーのW_{low}は0.3であった。以

下、実施例1と同様に60°Cで加水分解性評価を行った際のA、x、T_g、k、X各値は表1に示した。加水分解性試験の結果、X=5190であり、WR=100、BR=85と良好な耐加水分解性を示した。

【0035】実施例4

ステアリルアルコールの代わりにポリカプロラクトン(PLACCEL220、ダイセル化学社製)1.0gを用いた他は実施例2と同様の方法で重合、熔融減圧処理を行った。このポリマーをさらに0.1mmHgの減圧下100°Cで12時間処理した後、窒素気流下120°Cで24時間固相処理下した。得られたポリマーのW_{low}は0.1であった。以下、実施例1と同様に90°Cで加水分解性評価を行った際のA、b、T_g、k、X各値は表1に示した。加水分解性試験の結果、X=5320であり、WR=100、BR=65と良好な耐加水分解性を示した。

【0036】実施例5

ステアリルアルコールの代わりにポリカプロラクトン(PLACCEL240、ダイセル化学社製)1.0gを用いた他は実施例2と同様の方法で重合、熔融減圧処理を行った。このポリマーをさらに0.1mmHgの減圧下100°Cで12時間処理した後、窒素気流下120°Cで24時間固相処理下した。得られたポリマーのW_{low}は0.1であった。以下、実施例1と同様に90°Cで加水分解性評価を行った際のA、b、T_g、k、X各値は表1に示した。加水分解性試験の結果、X=5300であり、WR=100、BR=82と良好な耐加水分解性を示した。

【0037】実施例6

ステアリルアルコールの代わりにポリ(βメチル-δ-バレロラクトン)(クラボールL2010、クラレ社製)1.0gを用いる他は実施例2と同様の方法で重合、減圧処理を行った。得られたポリマーのW_{low}は0.2であった。以下、実施例1と同様に90°Cで加水分解性評価を行った際のA、b、T_g、k、X各値は表

1に示した。加水分解性試験の結果、 $X=5310$ であり、 $WR=100$ 、 $BR=66$ と良好な耐加水分解性を示した。

【0038】実施例7

L-ラクチド10.0g (6.94×10^{-2} モル)、ラウリルアルコール18.7mg (1.00×10^{-4} モル)、ステアリン酸28.4mg (1.00×10^{-4} モル)、オクチル酸第一スズ3mg (7×10^{-6} モル)のトルエン溶液を攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に装入し、2時間真空乾燥、窒素置換を行った後、窒素雰囲気下に190℃に加熱し、開環重合反応を2時間行った。反応を終了して得られたポリマーをクロロホルム60mlに溶解し、メタノール400mlに注いで再沈澱させた。得られた白色粉末はメタノール、エーテルで順次洗浄した後、60℃で真空乾燥した。得られたポリマーの W_{low} は0であった。以下、実施例1と同様に90℃で加水分解性評価を行った際のA、b、Tg、k、X各値は表1に示した。加水分解性試験の結果、 $X=5340$ であり、 $WR=100$ 、 $BR=68$ と良好な耐加水分解性を示した。

【0039】比較例1

L-ラクチド10.0g (6.94×10^{-2} モル)、ステアリンアルコール27.1mg (1.00×10^{-4} モル)、アルミニウムアセチルアセトネート9mg (28×10^{-6} モル)のトルエン溶液、セバシン酸ジオクチル300mgを攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に装入し、2時間真空乾燥、窒素置換を行った後、窒素雰囲気下に190℃に加熱し、開環重合反応を2時間行った。得られたポリマーの W_{low} は5.5であった。以下、実施例1と同様に90℃で加水分解性評価を行った際のA、b、Tg、k、X各値は表1に示した。加水分解性試験の結果、 $X=4460$ であり、 $WR=94\%$ 、 $BR=30\%$ と非常に悪かった。

【0040】比較例2

L-ラクチド10.0g (6.94×10^{-2} モル)、アルミニウムアセチルアセトネート9mg (28×10^{-6} モル)のトルエン溶液を攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に装入し、2時間真空乾燥、窒素置換を行った後、窒素雰囲気下に190℃に加熱し、開環重合反応を2時間行った。反応系内の温度を保持した状態で真空ポンプにより脱気して5mmHgまで減圧し、1時間継続した後、反応器内を窒素置換しポリマーを取り出した。得られたポリマーの W_{low} は0.2であった。以下、実

実施例1と同様に90℃で加水分解性評価を行った際のA、b、Tg、k、X各値は表1に示した。加水分解性試験の結果、 $X=4380$ であり、 $WR=97\%$ 、 $BR=21$ と耐加水分解性は非常に悪かった。

【0041】比較例3

L-ラクチド10.0g (6.94×10^{-2} モル)、ステアリン酸28.4mg (1.00×10^{-4} モル)、オクチル酸第一スズ3mg (7×10^{-6} モル)のトルエン溶液を攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に装入し、2時間真空乾燥、窒素置換を行った後、窒素雰囲気下に190℃に加熱し、開環重合反応を2時間行った。反応を終了して得られたポリマーをクロロホルム60mlに溶解し、メタノール400mlに注いで再沈澱させた。得られた白色粉末はメタノール、エーテルで順次洗浄した後、60℃で真空乾燥した。得られたポリマーの W_{low} は0であった。以下、実施例1と同様に90℃で加水分解性評価を行った際のA、b、Tg、k、X各値は表1に示した。加水分解性試験の結果、 $X=4420$ であり、 $WR=98$ 、 $BR=25$ と耐加水分解性は非常に悪かった。

【0042】比較例4

L-ラクチド10.0g (6.94×10^{-2} モル)、ステアリン酸28.4mg (1.00×10^{-4} モル)、オクチル酸第一スズ3mg (7×10^{-6} モル)のトルエン溶液を攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に装入し、2時間真空乾燥、窒素置換を行った後、窒素雰囲気下に190℃に加熱し、開環重合反応を2時間行った。得られたポリマーの W_{low} は7であった。以下、実施例1と同様に90℃で加水分解性評価を行った際のA、b、Tg、k、X各値は表1に示した。加水分解性試験の結果、 $X=4280$ であり、 $WR=90$ 、 $BR=22$ と耐加水分解性は非常に悪かった。

【0043】比較例5

L-ラクチドの代わりにDL-ラクチド10gを用いた他は比較例1と同様の方法で開環重合反応を行った。得られたポリマーの W_{low} は0.3であった。以下、実施例1と同様に60℃で加水分解性評価を行った際のA、b、Tg、k、X各値は表1に示した。加水分解性試験の結果、 $X=4250$ であり、 $WR=100$ 、 $BR=20$ と耐加水分解性は非常に悪かった。

【0044】

【表1】

11

12

	実施例							比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
A	1,040	580	1,820	1,082	730	1,110	970	1,030	760	830	820	880
b	0.61	0.25	0.18	0.54	0.22	0.52	0.52	2.33	3.76	3.00	3.55	9.00
t	24							24				
Tg	85	63	56	63	59	62	64	55	60	58	56	56
h	1.06×10^{-6}	7.80×10^{-6}	5.25×10^{-6}	9.03×10^{-6}	5.95×10^{-6}	8.48×10^{-6}	9.70×10^{-6}	4.10×10^{-6}	8.98×10^{-6}	6.55×10^{-6}	7.85×10^{-6}	8.44×10^{-6}
X	5,360	5,370	5,190	5,320	5,300	5,310	5,340	4,460	4,380	4,420	4,280	4,250

A : 初期のポリマー1mol中のエステル結合のmol数

b : ポリマー1molと反応した水のmol数

t : 浸漬時間 [hr]

Tg : ポリマーのガラス転移温度 [°C]

k : 加水分解反応速度定数 [hr⁻¹]X : $(3.28 - \ln k) \times (3Tg + 168)$

【0045】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明におけるポリ乳酸系樹脂は良好な耐加水分解性を有しており、従来からの問題であった水中あるいは湿度下*

*での安定性が著しく改良されている。よって得られるポリ乳酸系樹脂からは種々の成分改正背景物を製造することができ、広範な用途が期待できるので、産業界または環境問題の解決にも寄与するところが非常に大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 宇野 敬一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

